第28卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.2
2016年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2016

# 温度、$HCO_3^-$和$Cl^-$对J55钢在安塞油田采出水中腐蚀行为的影响

王 海[1] 李旺东[2] 梁全胜[3] 薛 涛[3] 敬加强[1]

1. 西南石油大学石油与天然气工程学院 成都 610500;
2. 陕西延长石油 (集团) 管道运输公司 延安 716000;
3. 延长油田股份有限公司杏子川采油厂 延安 717400

**摘要:** 针对安塞油田长2油井采出水中$HCO_3^-$及$Cl^-$浓度相对较高造成的J55套管腐蚀穿孔严重的问题，利用动电位极化法和电化学阻抗法研究了温度、$HCO_3^-$和$Cl^-$浓度对J55钢腐蚀行为的影响规律，利用扫描电镜 (SEM) 对比分析了45和80 ℃试片实验后的表面形貌。结果表明：温度、$HCO_3^-$和$Cl^-$浓度对J55钢腐蚀的影响规律相似，分别在温度为80 ℃时、$HCO_3^-$浓度为7 g/L和$Cl^-$浓度为10 g/L时出现腐蚀速率的极大值，使腐蚀电流最大和电荷转移电阻最小；$HCO_3^-$浓度不小于5 g/L时，J55钢阳极极化曲线出现钝化；温度不小于60 ℃和$HCO_3^-$浓度不小于5 g/L时，电化学阻抗谱出现Warburg阻抗，并且Warburg阻抗随$HCO_3^-$浓度变化较大，随温度变化较小；80 ℃时试片表面的腐蚀产物膜较45 ℃时更厚且均匀。

**关键字:** J55钢 温度 $HCO_3^-$ $Cl^-$ 电化学测试
**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)02-0115-07

# Effect of Temperature, $HCO_3^-$ and $Cl^-$ on Corrosion Behavior of J55 Steel in Oil Well Produced Water for Ansai Oilfield

WANG Hai[1], LI Wangdong[2], LIANG Quansheng[3], XUE Tao[3], JING Jiaqiang[1]

*1. School of Oil & Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;*
*2. Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Pipeline Transport Company, Yanan 716000, China;*
*3. Xingzichan Oil Production Plant, Yanchang Oilfield Co. Ltd., Yanan 717400, China*

**Abstract:** The concentration of $HCO_3^-$ and $Cl^-$ in oil well produced water of Ansai oilfield Layer 2 are relatively higher, causing problems of local corrosion and serious perforation of J55 casing pipeline. Effect of temperature, $HCO_3^-$ and $Cl^-$ on corrosion behavior of J55 steel in the oil well produced water was studied by using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The corrosion morphology of J55 samples tested at 45 and 80 ℃ was examined by SEM. The results showed that temperature, $HCO_3^-$ and $Cl^-$ exhibit similar effect on the corrosion of J55 steel, the corrosion rate of J55 steel exhibits a maximum, correspondingly a maximum of corrosion current and a minimum of the charge transfer resistance when the temperature is 80 ℃, the concentration of $HCO_3^-$ is 7 g/L and the concentration of $Cl^-$ is 10 g/L respectively. Besides, passivation occurred during anodic polarization when the concentration of $HCO_3^-$ is greater

**定稿日期:** 2015-05-20
**作者简介:** 王海，男，1985年生，硕士生
**通讯作者:** 敬加强，E-mail: jjq@swpu.edu.cn，研究方向为非常规原油流动改进输送工艺及理论、多相流固相沉积预测及控制、油气储运工程安全保障技术及理论
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.082

than or equal to 5 g/L. There were Warburg impedance when the concentration of $HCO_3^-$ is greater than or equal to 5 g/L and the temperature is greater than or equal to 60 ℃ respectively. The Warburg impedance changed largely with the change of concentration of $HCO_3^-$, but less with the change of temperature. The corrosion product film is thicker and more uniform at 80 ℃ rather than at 45 ℃.

**Key words:** J55 steel, temperature, $HCO_3^-$, $Cl^-$, electrochemical measurement



## 1 前言

J55钢常被用作制造油管、套管和井下工具，在国内各大油田勘探开发中大量使用，并受到不同程度的腐蚀[1-3]。腐蚀原因除了J55钢内因外，还存在如$HCO_3^-$、$Cl^-$、温度等外因对金属的电化学行为产生的极大影响。赵景茂[4]研究发现$HCO_3^-$浓度小于0.1 mol/L时对碳钢具有侵蚀性，能使电极表面形成的$FeCO_3$溶解，而超过0.1 mol/L后具有保护作用；张春婉等[5]研究发现当$Cl^-$浓度小于3.5%时，$Cl^-$浓度的增加会加速阳极的反应，而且J55钢在不同$Cl^-$浓度溶液中测得的容抗弧都会发生末端收缩现象；张军等[6]发现洛河水温从35 ℃升高到75 ℃时，J55油套管钢的腐蚀速率逐渐增大，继续升高温度腐蚀速率反而有所降低。

国内外学者关于$HCO_3^-$和$Cl^-$对J55钢腐蚀行为的影响已经做了较多研究，但多数除了局限于中性和酸性腐蚀介质外，就是腐蚀介质只含有几种离子，没有按照油田实际采出水离子组成配制腐蚀介质。所以本文按照安塞油田长2油井采出水实际离子组成配置了腐蚀介质，分别测试了不同$HCO_3^-$、$Cl^-$浓度腐蚀介质中和不同温度安塞油田采出水中J55钢的动电位极化曲线和电化学阻抗谱，对J55钢在长2油井产出水中电化学腐蚀规律进行了研究。

## 2 实验方法

基材取自安塞油田报废J55钢材料，其成分 (质量分数，%) 为：C 0.29、Si 0.26、Mn 1.42、P 0.013、S 0.014、Cr 0.017、Mo 0.026、Ni 0.043、V 0.013、Cu 0.039、Ti 0.043，Fe余量。将J55钢材料加工成测试面为1 $cm^2$的工作电极，其中除测试面外，其余各面均用环氧树脂密封并接入导线。工作电极测试面分别用400#、600#、800#、1200#水磨砂纸逐级打磨至光滑，丙酮脱脂，无水乙醇脱水，冷风吹干后用滤纸包好，置于干燥皿中待用。

安塞油田油井采出水的化学组成 (mg/L) 为：$CO_3^{2-}$ 118，$HCO_3^-$ 796，$Cl^-$ 17368，$SO_4^{2-}$ 17，$Ca^{2+}$ 709，$Mg^{2+}$ 189，$Na^+$+$K^+$ 9354。按照离子浓度配制两组腐蚀介质，第一组 (mg/L) 为：$CO_3^{2-}$ 120，$Cl^-$ 17000，$SO_4^{2-}$ 20，$Ca^{2+}$ 700，$Mg^{2+}$ 200和$HCO_3^-$浓度分别为：0.5，1，3，5，7和10 g/L的腐蚀介质；第二组 (mg/L) 为：$CO_3^{2-}$ 120，$HCO_3^-$ 800，$SO_4^{2-}$ 20，$Ca^{2+}$ 700，$Mg^{2+}$ 200和$Cl^-$浓度分别为5，10，15，20和25 g/L的腐蚀介质，用NaOH溶液和醋酸调节所配介质，使其pH值为8.35。采用Reference 3000电化学工作站进行电化学测试，采用三电极体系，参比电极为氧化汞电极，辅助电极为铂电极，工作电极为J55钢电极试样，扫描速率为0.5 mV/s，电化学阻抗测量的频率范围为5 mHz~100 kHz，测量信号为幅值5 mV的正弦波。应用Gamry Framework软件进行数据分析，采用HH-1恒温水浴控制实验温度。利用Quanta 450环境扫描电镜 (SEM) 对比分析J55钢试片经45和80 ℃实验后的表面形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 温度对J55钢腐蚀行为的影响

J55钢在不同温度现场腐蚀介质中的极化曲线如图1所示。由图1可知，温度 ($T$) 从30 ℃升高到90 ℃，J55钢在腐蚀介质中的腐蚀电位先负移后正移，腐蚀电流先增大后减小，当$T$=80 ℃时腐蚀电位最负，腐蚀电流最大。这说明温度$T$＜80 ℃时温度升高可促进J55钢的腐蚀，温度$T$＞80 ℃时温度升高则可减缓腐蚀，这与张军等[6]的研究结果基本一致。

图2是J55钢在不同温度安塞油田现场腐蚀介质中的Nyquist图。由图2可知，电化学阻抗谱均为

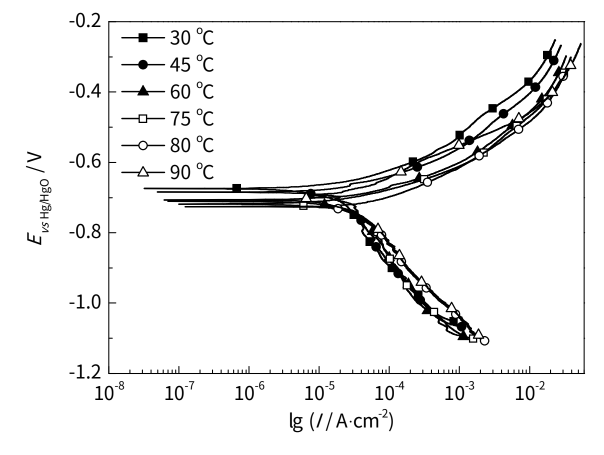



**图1** J55钢在不同温度安塞油田采出水中的极化曲线

**Fig.1** Polarization curves of J55 steel in Ansai oilfield produced water at different temperatures

一个时间常数的单容抗弧，容抗弧直径随温度升高先减小后增大，当 $T$=80 ℃时最小，并且当 $T$=60 ℃时低频区容抗弧上翘，说明产生了Warburg阻抗[7]，使腐蚀由原来的受活化极化控制转变为受活性物质扩散的扩散控制[8]。

图3是对图2电化学阻抗谱拟合后的等效电路图，表1是电路元件拟合结果，其中 $R_s$ 为溶液电阻，$R_{ct}$ 为电荷转移电阻，$CPE_{dl}$ 为用来替代纯电容元件达到更准确拟合的常相位元素[9]，$Y$ 是常数，$n$ 是偏离系数，表示常相元件相比物理意义上的理想电容的偏离程度，$n$ 值在0~1之间，$n$ 为1则为理想电容，值越小，偏离程度越大，电极的粗糙度越大，$Z_w$ 为Warburg阻抗。由表1可知，溶液电阻 $R_s$ 随 $T$ 升高而减小，说明 $T$ 升高使溶液的导电性增强；电荷转移电阻 $R_{ct}$ 随 $T$ 的变化趋势与容抗弧直径变化趋势相同，当为80 ℃时达到最小值；$T$ 升高到60 ℃时开始出现Warburg阻抗，表明在电极试件表面生成的腐蚀产物膜开始影响电化学反应，$T$ 从60 ℃升高到80 ℃，容抗弧直径继续减小，说明此温度范围内形成的腐蚀产物膜对J55钢不具有保护性，$T$ 继续升高超过80 ℃，容抗弧直径开始增大，此时腐蚀产物膜对J55钢起保护作用；Warburg电阻随温度变化不大，说明温度对Warburg电阻的影响较小。

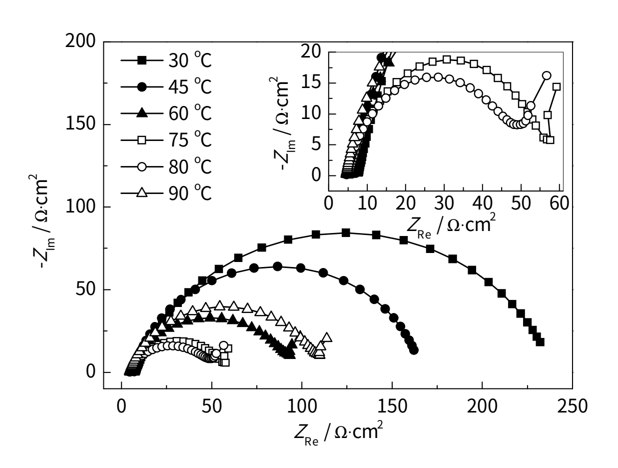



**图2** J55钢在不同温度安塞油田采出水中的电化学阻抗谱

**Fig.2** Nyquist of J55 steel in Ansai oilfield produced water at different temperatures

图4是不同温度下J55钢试片表面的SEM像。可知，45 ℃时试片表面腐蚀产物少且分散，80 ℃时腐蚀产物较厚且覆盖了整个试片表面，保护性增强，但由图4b可以看出，腐蚀产物膜多孔且疏松，对基体的保护作用有限。

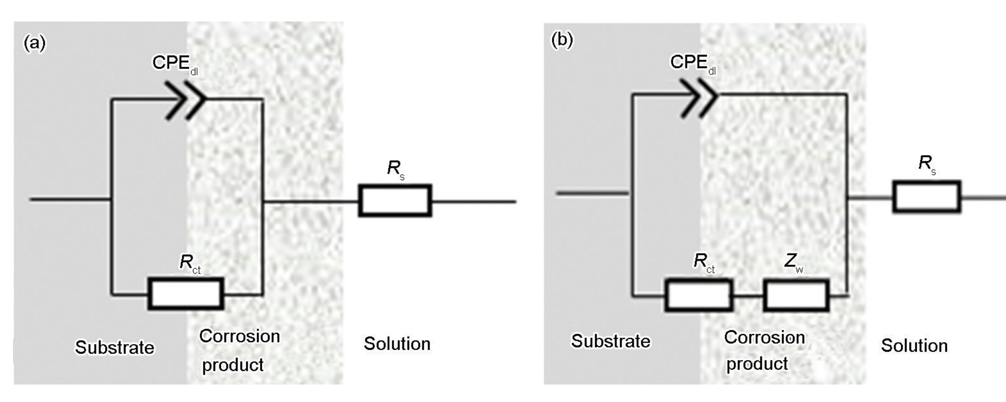


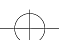

**图3** J55钢在不同温度安塞油田采出水中电化学阻抗谱的等效电路图

**Fig.3** Equivalent circuit models used for fitting EIS diagrams corresponding to J55 steel corrosion in Ansai oilfield produced water at different temperatures: (a) 30 ℃≤$T$<75 ℃, (b) 75 ℃≤$T$≤90 ℃

**表1 J55钢在不同温度安塞油田采出水中电化学阻抗谱的电化学参数**

**Table 1 Electrochemical impedance parameters obtained from EIS measurements for J55 steel in Ansai oilfield produced water at different temperatures**

| $T$ / ℃ | $R_s$ / Ω•cm² | $R_{ct}$ / Ω•cm² | $CPE_{dl}$ / μF•cm⁻² | | $Z_w$ / Ω•cm² |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Y$ / $S^n$ cm$^{-2}$•Ω$^{-1}$ | $n$ | |
| 30 | 7.71 | 232.00 | $2.59\times10^{-4}$ | 0.80 | --- |
| 45 | 6.97 | 159.40 | $4.12\times10^{-4}$ | 0.86 | --- |
| 60 | 5.07 | 87.94 | $7.63\times10^{-4}$ | 0.81 | 24.05 |
| 75 | 5.03 | 52.02 | $8.41\times10^{-4}$ | 0.79 | 15.99 |
| 80 | 4.67 | 44.13 | $1.03\times10^{-3}$ | 0.79 | 29.04 |
| 90 | 4.35 | 104.8 | $5.59\times10^{-4}$ | 0.82 | 24.23 |



### 3.2 $HCO_3^-$对J55钢腐蚀行为的影响

因安塞油田地层温度为40~65 ℃，且温度由40 ℃升高到65 ℃时，J55钢腐蚀速率不断增大，所以电化学测试离子浓度对J55钢腐蚀行为的影响时，实验温度设为60 ℃。

J55钢在第一组腐蚀介质中的极化曲线如图5所示。由图5可知，随着$HCO_3^-$浓度从0.5 g/L增加到7 g/L，阴极和阳极反应均被加速，腐蚀电位逐渐负移，腐蚀电流不断增大，而当浓度从7 g/L增加到10 g/L时，阳极极化曲线出现钝化，腐蚀电位开始正移，腐蚀电流减小。这表明$HCO_3^-$浓度小于7 g/L可促进J55钢腐蚀，大于7 g/L则起抑制作用。

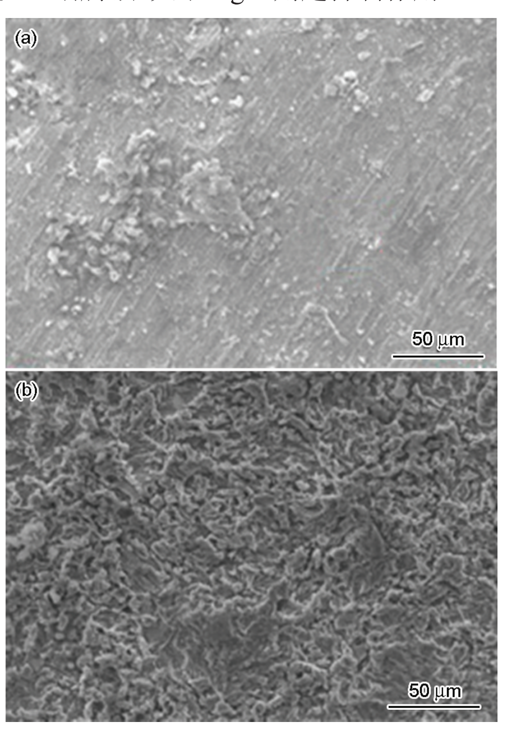



图4 不同温度下J55钢试片表面的SEM像

**Fig.4** SEM images of J55 steel surface at 45 ℃ (a) and 80 ℃ (b)

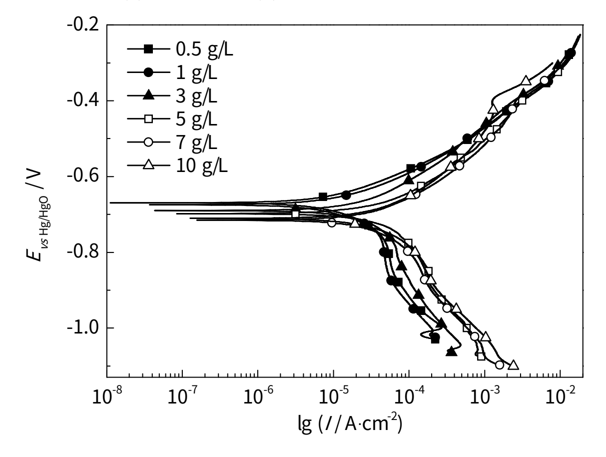



图5 J55钢在60 ℃不同浓度$HCO_3^-$溶液中的极化曲线

**Fig.5** Polarization curves of J55 steel in different concentrations of $HCO_3^-$ solution at 60 ℃

J55钢在第一组腐蚀介质中的Nyquist图如图6a所示。由图6a可见，J55钢在不同浓度$HCO_3^-$离子腐蚀介质中的交流阻抗谱均为单容抗弧，且圆心在X轴的下方，这与电极表面的粗糙度及材料的非均质性有关[10,11]。容抗弧直径随$HCO_3^-$浓度的增大先减小后增大，7 g/L时达到最小。$HCO_3^-$浓度从5 g/L增加到10 g/L，出现了Warburg阻抗，活性物质的扩散成为控制腐蚀反应的主要因素。

图6b和c是J55钢在第一组腐蚀介质中的Bode图。由图可知只有一个时间常数，等效电路见图

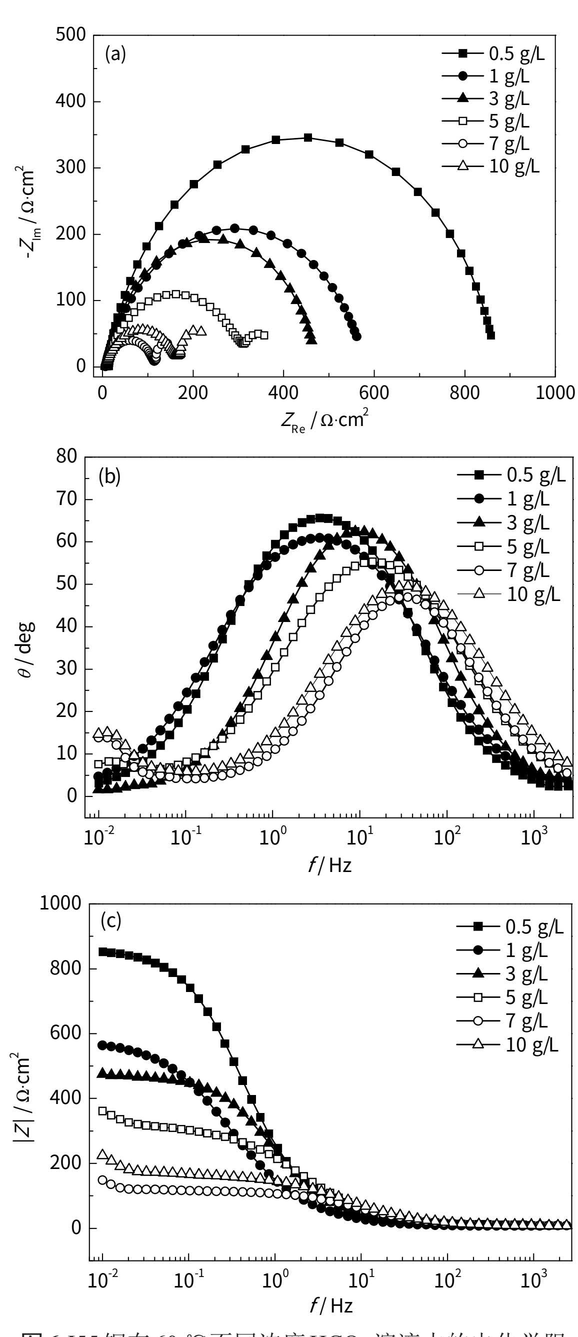



图6 J55钢在60 ℃不同浓度$HCO_3^-$溶液中的电化学阻抗谱

**Fig.6** Nyquist (a) and Bode (b, c) plots of J55 steel in different concentrations of $HCO_3^-$ solution at 60 ℃

7。由图7可见，$HCO_3^-$浓度不同等效电路也不相同，表3是电路元件拟合结果，其中各元件意义与上文相同。由表2可知，$R_{ct}$的变化规律和图6a中容抗弧直径变化规律相同，$HCO_3^-$浓度等于7 g/L时最小，另外，从5 g/L开始出现Warburg阻抗，说明$HCO_3^-$浓度为5 g/L时在J55钢电极试件表面生成的腐蚀产物膜开始影响电化学反应，$R_{ct}$从5 g/L到7 g/L继续减小，说明开始生成的腐蚀产物膜不具有保护性，大于7 g/L后$R_{ct}$开始增大，腐蚀产物膜才具有一定的保护性，而且$HCO_3^-$浓度的变化对$Z_w$的大小影响较大。

### 3.3 $Cl^-$对J55钢腐蚀行为的影响

J55钢在第二组腐蚀介质中的极化曲线如图8所示。由图8可见，$Cl^-$浓度从5 g/L增大到10 g/L，腐蚀电位负移，腐蚀电流显著增大，阳极极化曲线斜率增大，试样腐蚀加速，从10 g/L增大到25 g/L，腐蚀电位正移，腐蚀电流减小，阳极极化曲线斜率减小，试样腐蚀减缓。

图9是J55钢在第二组腐蚀介质中的Nyquist图(图9a) 所示和Bode图 (图9b和c)。由图可知，J55钢在不同浓度$Cl^-$溶液中只有一个时间常数，表现为交流阻抗谱均为单容抗弧，且随$Cl^-$浓度的增大，容抗弧直径先减小后增大，当$Cl^-$浓度为10 g/L时达到最小，即此时腐蚀反应阻力最小，腐蚀速率最大。

图10是对图9a中阻抗谱进行拟合得到的等效电路，表4是电路元件拟合结果，其中$R_s$、$R_{ct}$、$CPE_{dl}$和$n$的意义与上文相同。$R_{ct}$的变化趋势与容抗弧直径的变化趋势相同，当$Cl^-$浓度为10 g/L时达到最小，这与极化曲线的测量结果相一致。原因是$Cl^-$浓度

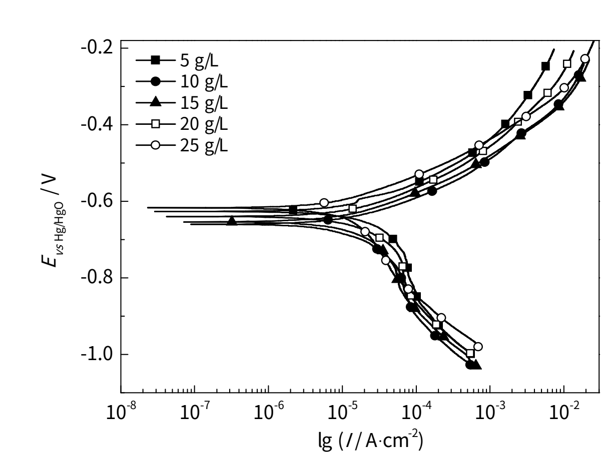



**图8** J55钢在60 ℃不同浓度$Cl^-$溶液中的极化曲线

**Fig.8** Polarization curves of J55 steel in different concentrations of $Cl^-$ solution at 60 ℃

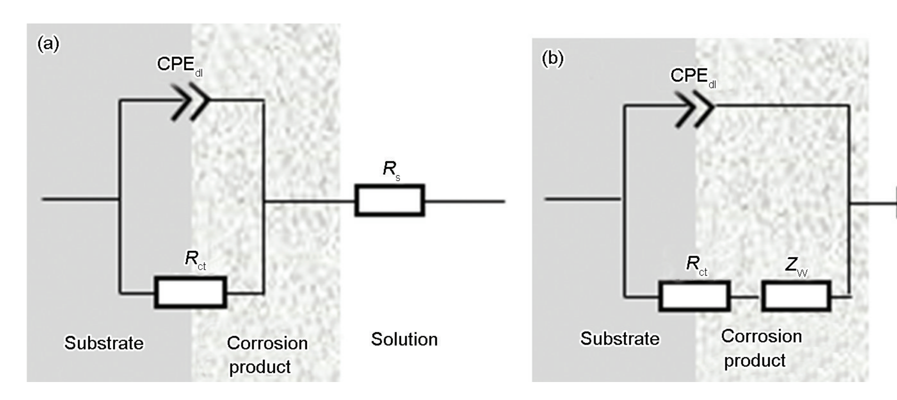


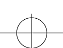

**图7** J55钢在不同浓度$HCO_3^-$溶液中电化学阻抗谱的等效电路图

**Fig.7** Equivalent circuit models used for fitting EIS diagrams corresponding to J55 steel corrosion in different $HCO_3^-$ concentrations of solutions: (a) 0.5 g/L≤[$HCO_3^-$]<5 g/L, (b) 5 g/L≤[$HCO_3^-$]≤10 g/L

**表3 J55钢在60 ℃不同浓度$HCO_3^-$溶液中电化学阻抗谱的电化学参数**

**Table 3 Electrochemical impedance parameters obtained from EIS measurements for J55 steel in different $HCO_3^-$ concentrations of solutions at 60 ℃**

| $C_{HCO_3^-}$ / g·L$^{-1}$ | $R_s$ / Ω·cm$^2$ | $R_{ct}$ / Ω·cm$^2$ | $CPE_{dl}$ / μF·cm$^{-2}$ | | $Z_w$ / Ω·cm$^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $Y$ / S$^n$ cm$^{-2}$·Ω$^{-1}$ | $n$ | |
| 0.5 | 10.44 | 861.00 | 7.19×10$^{-4}$ | 0.86 | --- |
| 1 | 8.41 | 574.60 | 6.71×10$^{-4}$ | 0.80 | --- |
| 3 | 10.17 | 462.60 | 6.56×10$^{-4}$ | 0.88 | --- |
| 5 | 7.82 | 301.20 | 5.79×10$^{-4}$ | 0.80 | 72.32 |
| 7 | 8.12 | 106.10 | 4.45×10$^{-4}$ | 0.82 | 44.04 |
| 10 | 7.42 | 156.00 | 4.44×10$^{-4}$ | 0.79 | 76.37 |



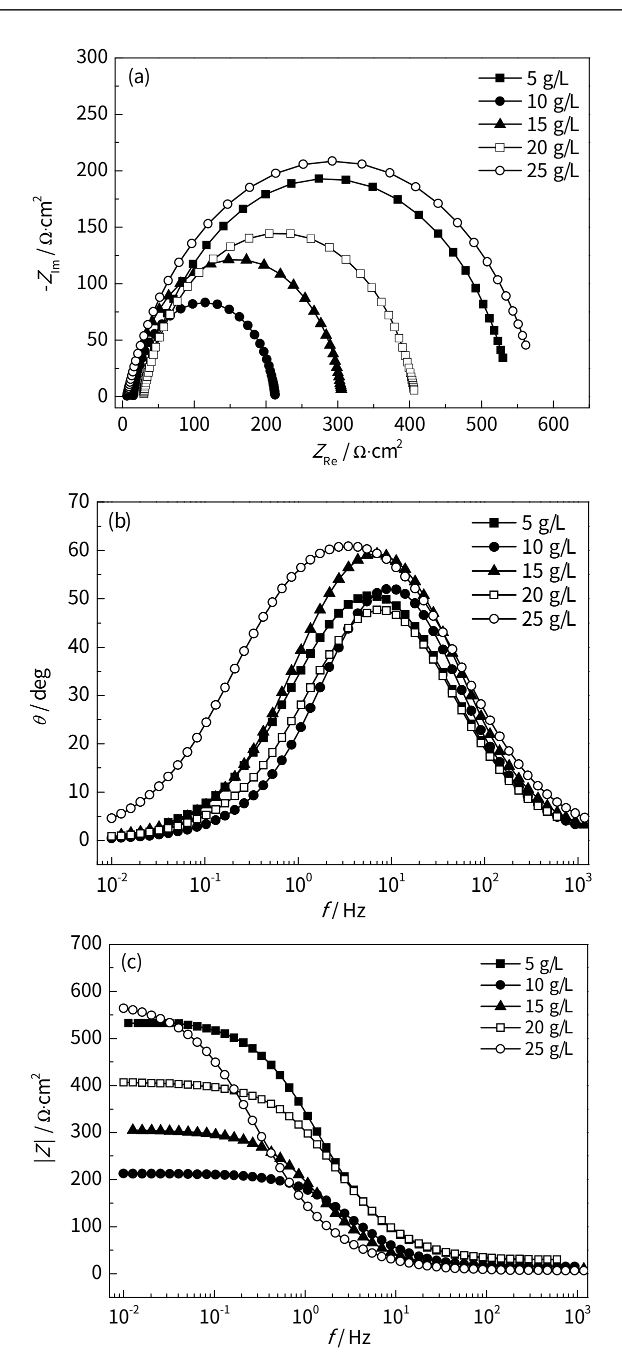



图9 J55钢在60 ℃不同浓度$Cl^-$溶液中的电化学阻抗谱和Bode图

**Fig.9** Nyquist (a) and Bode (b, c) plots of J55 steel in different concentrations of $Cl^-$ solution at 60 ℃

小于等于10 g/L时，$Cl^-$浓度小，溶液的导电性随$Cl^-$浓度的增大而增强，且$Cl^-$半径小，穿透力强，可对腐蚀产物膜造成破坏，阻止保护膜的生成[12]，诱发基体形成点蚀；而$Cl^-$浓度超过10 g/L时，由于$Cl^-$具有强的吸附能力，可以占据更多的阴极活性位置，造成阴极去极化剂$HCO_3^-$浓度降低，另外，由于加入大量的NaCl，致使溶液离子强度增大，抑制了$H_2CO_3$的电离，从而导致腐蚀速率减小，这与张学元等[13]的研究结果一致。

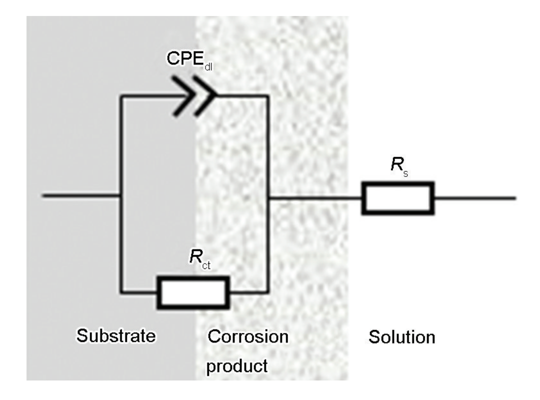



**图10** J55钢在不同浓度$Cl^-$溶液中电化学阻抗谱的等效电路图

**Fig.10** Equivalent circuit models used for fitting EIS diagrams corresponding to J55 steel corrosion in different $Cl^-$ concentrations of solutions

**表4 J55钢在60 ℃不同浓度$Cl^-$溶液中电化学阻抗谱的电化学参数**

**Table 4 Electrochemical impedance parameters obtained from EIS measurements for J55 steel in different $Cl^-$ concentrations of solutions at 60 ℃**

| $C_{Cl^-}$ | $R_s$ | $R_{ct}$ | $CPE_{dl}$ / μF·cm$^{-2}$ | |
|---|---|---|---|---|
| g·L$^{-1}$ | Ω·cm$^2$ | Ω·cm$^2$ | $Y$ / S$^n$·cm$^{-2}$·Ω$^{-1}$ | $n$ |
| 5 | 27.89 | 514.80 | $4.31\times10^{-4}$ | 0.82 |
| 10 | 15.05 | 197.90 | $4.86\times10^{-4}$ | 0.89 |
| 15 | 10.08 | 296.20 | $6.91\times10^{-4}$ | 0.86 |
| 20 | 29.12 | 378.80 | $4.01\times10^{-4}$ | 0.83 |
| 25 | 12.36 | 574.60 | $1.43\times10^{-4}$ | 0.80 |

## 4 结论

(1) 温度从30 ℃升高到80 ℃，J55钢在安塞油田采出水中的腐蚀速率增大，当温度升高到60 ℃时，腐蚀产物膜开始影响电化学反应并产生Warburg阻抗，80 ℃时试片表面腐蚀产物膜较厚且均匀，温度继续增加到90 ℃，腐蚀产物膜开始对试件起到保护作用，腐蚀速率减小，80 ℃时腐蚀速率最大；另外，温度对Warburg阻抗的影响较小。

(2) 室温条件下，当安塞油田采出水中$HCO_3^-$浓度小于7 g/L时可促进J55钢腐蚀，大于7 g/L则起抑制作用；$HCO_3^-$浓度大于等于5 g/L时，腐蚀产物膜开始影响电化学反应，出现Warburg阻抗，$HCO_3^-$浓度大于7 g/L时腐蚀产物膜才具有保护性，Warburg阻抗受$HCO_3^-$浓度影响较大。

(3) 室温条件下，当$Cl^-$浓度由5 g/L增加到25 g/L，腐蚀电流先增大后减小，容抗弧直径先减小后增大，当$Cl^-$浓度为10 g/L时，腐蚀电流最大，容抗弧直径



最小，腐蚀速率最大。

## 参考文献

[1] 严密林, 赵国仙, 李平全等. 长庆油田J55套管电化学腐蚀特征模拟研究 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(10): 448

[2] 寇永强, 贾江鸿, 程远方. 港西油田采出水对套管钢的腐蚀试验研究 [J]. 油气储运, 2010, 29(2): 133

[3] 唐桂萍, 陈晓丽, 赵江艳. 江汉油田油套管腐蚀室内研究 [J]. 江汉石油职工大学学报, 2006, 19(3): 75

[4] 赵景茂. 碳钢在$NaHCO_3$/NaCl体系中的局部腐蚀行为与机理研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2001: 23

[5] 张春婉, 赵文轸, 张军等. J55钢在$Cl^-$/$HCO_3^-$体系中的腐蚀性为 [J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(11): 670

[6] 张军, 赵文轸, 来维亚. 油田水中J55钢的腐蚀行为 [J]. 材料保护, 2010, 43(10): 68

[7] Ma H Y, Chen S H, Yin B S, et al. Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions [J]. Corros. Sci., 2003, 45: 867

[8] Azghandi M V, Davoodi A, Farzi G A, et al. Water-base acrylic terpolymer as a corrosion inhibitor for SAE1018 in simulated sour petroleum solution in stagnant and hydrodynamic conditions [J]. Corros. Sci., 2012, 64: 44

[9] Benedeti A V, Sumodjo P T A, Nobe K, et al. Electrochemical studies of copper, copper-aluminium and copper-aluminium-silver alloys: Impedance results in 0.5 M NaCl [J]. Electrochim. Acta, 1995, 40(16): 2657

[10] Juttner K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces [J]. Electrochim. Acta, 1990, 10: 1501

[11] Pajkossy T. Impedance of rough capacitive electrodes [J]. Electroanal. Chem., 1994, 364: 111

[12] 李党国, 冯耀荣, 白真权等. $Cl^-$对N80钢在$CO_2$水溶液中的腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(5): 329

[13] 张学元, 余刚, 王凤平等. $Cl^-$对API P105钢在含$CO_2$溶液中的电化学腐蚀行为的影响 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(7): 1115